

Original document

## PRODUCTION OF CORDIERITE CERAMIC BODY

Publication number: JP2000302533

Publication date: 2000-10-31

Inventor: YOKOYAMA SHIGEKI; SUWABE HIROHISA

Applicant: HITACHI METALS LTD

Classification:

- international: *C04B35/00; C04B35/195; C04B35/00; C04B35/18; (IPC1-7): C04B35/00; C04B35/195*

- european:

Application number: JP19990105981 19990414

Priority number(s): JP19990105981 19990414

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2000302533

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a production method of a cordierite ceramic body having a coefficient of thermal expansion similar to the one obtained by using the original starting raw material without necessitating strict control of pulverizing conditions while keeping a good yield of a regenerated raw material when producing the cordierite ceramic body using the unburned regenerated raw material recovered in the production process of the cordierite ceramic body. **SOLUTION:** At least a part of a binder is removed from the regenerated raw material which is recovered in the production process of the cordierite ceramic body and comprises a prescribed formulation for cordierite raw material. The cordierite ceramic body is produced by pulverizing the regenerated raw material thus obtained to prepare pulverized powder, adding water, a binder, etc., to the pulverized powder, kneading it to prepare regenerated body, compacting the prepared body and firing it.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-302533  
(P2000-302533A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム(参考)
C 0 4 B 35/00		C 0 4 B 35/00	V 4 G 0 3 0
35/195		35/16	A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-105981

(22) 出願日 平成11年4月14日 (1999. 4. 14)

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72) 発明者 横山 茂樹

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式  
会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 諏訪部 博久

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式  
会社磁性材料研究所内

Fターム(参考) 4G030 AA36 AA37 AA67 BA23 GA14  
GA18 HA18 PA11

(54) 【発明の名称】 コージェライト・セラミック体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 コージェライト・セラミック体の製造過程において回収される未焼成の再生原料を用いてコージェライト・セラミック体を製造する際に、厳密な粉碎条件制御が不要で、再生原料の歩留まりが良く、しかも元来の出発原料を用いた場合と同程度の熱膨張係数を示すコージェライト・セラミック体の製造方法を提供する。

【解決手段】 コージェライト・セラミック体の製造過程において回収される、所定のコージェライト化原料調合物からなる再生原料中に含まれるバインダーの少なくとも一部を再生原料から取り除いた後に、該再生原料を粉碎して粉碎粉を作製し、該粉碎粉に水分、バインダー等を加え、かつ混練することによって再生坯土を作製し、該再生坯土を成形し焼成してコージェライト・セラミック体を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 コージェライト・セラミック体の製造過程において回収される、所定のコージェライト化原料調合物からなる未焼成の再生原料からコージェライト・セラミック体を製造する方法であって、再生原料中に含まれるバインダーの少なくとも一部を再生原料から取り除いた後に、該再生原料を粉砕して粉砕粉を作製し、該粉砕粉に水分、バインダー等を加え、かつ混練することによって再生坯土を作製し、該再生坯土を成形し焼成することを特徴とするコージェライト・セラミック体の製造方法。

【請求項2】 粉砕粉に元来の出発原料及び、水分、バインダー等を加え、かつ混練することによって再生坯土を作製することを特徴とする請求項1に記載したコージェライト・セラミック体の製造方法。

【請求項3】 加熱することにより、再生原料中に含まれるバインダーの少なくとも一部を再生原料から取り除くことを特徴とする請求項1に記載したコージェライト・セラミック体の製造方法。

【請求項4】 バインダーとしてメチルセルロースを使用することを特徴とする請求項3に記載したコージェライト・セラミック体の製造方法。

【請求項5】 280℃以上の温度で加熱することにより再生原料中に含まれるバインダーの少なくとも一部を再生原料から取り除くことを特徴とする請求項4に記載したコージェライト・セラミック体の製造方法。

【請求項6】 280℃以上580℃以下の温度で加熱することにより再生原料中に含まれるバインダーの少なくとも一部を再生原料から取り除くことを特徴とする請求項4に記載したコージェライト・セラミック体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はコージェライト・セラミック体の製造過程において回収される未焼成の再生原料を用いてコージェライト・セラミック体を製造する、コージェライト・セラミック体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】コージェライト・セラミック体は耐熱性を有し、また広い温度範囲において、低い熱膨張係数を示すことが知られている。このためコージェライト・セラミック体は、高い耐熱衝撃性が要求される排気ガス浄化用ハニカム触媒担体として特に注目されている。通常、コージェライト・セラミック体を製造する場合は、カオリン、タルク、アルミナ等のセラミック原料に溶媒、有機バインダー等の成形助剤を混合、混練して得た坯土をハニカム構造体用の口金を通して押出成形した後、焼成する。コージェライト・セラミック体の熱膨張係数を低くするためには、上記製造工程において、出発

原料の粒子の直径、原料組成等を最適化する必要がある。コージェライト・セラミック体を経済的に製造するには、成形工程から焼成工程に移行する際に除外される未焼成の乾燥成形体またはその破片等の廃棄物を再生原料として再生使用することが望ましい。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、再生原料として使用するために未焼成の乾燥成形体またはその破片等の廃棄物を粉砕すると、その粉砕粉を用いて製造したコージェライト・セラミック体は多くの場合、元来の出発原料を用いて製造されたコージェライト・セラミック体に比べて熱膨張係数が大きく耐熱衝撃性が低下して、排気ガス浄化用ハニカム触媒担体として使用できなくなるという問題がある。そこで、そのような問題の対処方法として、コージェライト・セラミック体の加圧成形面におけるプロトエンスタタイト面とコージェライト面とのX線回折ピーク強度が一定値になるように、再生原料を調整する方法が提案されている（特公平3-72032）。この特許中では再生原料を粉砕する具体的な方法として再生原料を歯付きロールクラッシャーで粗粉砕後、ピンミルを用いて微粉砕することが望ましいとの記載がある。しかしながらピンミル粉砕におけるピンの本数、周速、材料の投入量により、再生原料に差が生じ、得られたコージェライト・セラミック体の熱膨張係数は大きく変化し、それらの粉砕条件を厳密に制御する必要がある。また最適な条件で粉砕を行った場合でも、元来の出発原料を用いて製造されたコージェライト・セラミック体に比べて $0.6 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ほど高い熱膨張係数を示し、同等のものは得られていない。また厳密な粉砕条件制御が不要な方法として、粒径1mm未満の粉砕粉を除去し、残った粉砕粉のみ使用する方法が提案されている（特開平8-119726）。しかしながらこの方法は粒径1mm未満の粉砕粉を除去するため歩留まりが悪く経済的に問題がある。本発明はコージェライト・セラミック体の製造過程において回収される未焼成の再生原料を用いてコージェライト・セラミック体を製造する際に、厳密な粉砕条件制御が不要で、歩留まりが良く、しかも元来の出発原料を用いた場合と同程度の熱膨張係数を示すコージェライト・セラミック体の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明はコージェライト・セラミック体の製造過程において回収される、所定のコージェライト化原料調合物からなる未焼成の再生原料からコージェライト・セラミック体を製造する方法であって、再生原料中に含まれるバインダーの少なくとも一部を再生原料から取り除いた後に、該再生原料を粉砕して粉砕粉を作製し、該粉砕粉に水分、バインダー等を加え、かつ混練することによって再生坯土を作製し、該再生坯土を成形し焼成することを特徴とするコージェライ

ト・セラミック体の製造方法である。本発明において最も重要な点は、上記再生原料からバインダーの少なくとも一部を取り除くことである。

#### 【0005】

【作用】再生原料を使用する際には、水分、バインダー等との均一な混合が容易になるように、混練する前に粉砕して適切な大きさに分解することが望ましい。しかし再生原料はメチルセルロース、PVA、CMC、澱粉のり、グリセリン等のバインダーで比較的強固に結合されているため、粉砕には比較的大きな力が必要となる。ところが、コーゼライト化原料として通常用いられるタルク、カオリン等の層状形状を有する原料粒子は比較的柔らかく、機械的衝撃に対して壊れやすい。特公平3-72032においては、粉砕時の衝撃により原料粒子に微細なクラック、更には結晶構造のメカノケミカル的応答が惹起されやすく、このためにコーゼライト反応過程で元来の出発原料を使用した場合とは全く異なった反応を起こすため、熱膨張係数が上昇するという記載がある。そこで粉砕前に再生原料からバインダーの少なくとも一部を除去することによりバインダーの結合力を低減ないし消滅させ、わずかな力での粉砕を可能にする。わずかな力での粉砕することにより粉砕時の衝撃が著しく低下するため、厳密な粉砕条件制御を行うことなく、原料粒子を変質させずに粉砕が可能になる。再生原料中から除去されるバインダーは、全部除去されればバインダーとしての結合力が無くなり、粉砕も容易になるが、結合がある程度弱くなる程度に少なくとも一部が除去されれば十分であり、必ずしも全部除去される必要はない。バインダーを除去する方法としては、加熱法、酸洗等の化学洗浄法などがあるが、有機バインダーを用いる場合には、加熱法による除去が工数的、設備的にも好適である。バインダーがメチルセルロースの場合、加熱温度280℃で98%以上が分解し、粉砕が容易になるため加熱温度は280℃以上が好ましい。また加熱温度が580℃で99%以上が分解し、これ以上高い温度での加熱は経済的な面から望ましくないため、加熱温度は280℃以上580℃以下がより好ましい。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の実施例におけるコーゼライト・セラミック体の製造方法について説明する。使用する再生原料は表1のような配合のセル壁厚さ0.17mm、ピッチ1.27mm、長さ143mm、短径98mm、長さ152.4mmのハニカム状の未焼成の乾燥成形体である。この成形体2kgに対して昇温速度7.5℃/分にて280℃または580℃まで昇温後、炉冷した。室温まで冷却後、ロールクラッシャにて成形体を粉砕して粉砕粉を作製した。この時、粉砕をハニカム構造を崩すのみに留める為、ロール面間距離は長径方向のハニカム壁の厚さの合計よりわずかに大きい20mmとした。その粉砕粉100部に対して、水31.5

部、メチルセルロース3.5部、ステアリン酸0.5部を加え、混練して再生坯土を作製した。この再生坯土を金型を用いた押出成形法により成形した。この成形体はセル壁厚さ0.17mm、ピッチ1.27mm、直径30mm、長さ100mmのハニカム体である。次にこの成形体を高周波乾燥機を用いて乾燥した後、1400℃、4時間焼成してハニカム状のコーゼライト・セラミック体を得た。

#### 【0007】

【表1】

成分		配合 (w t %)
セラミック 原料	生カオリン	20.0
	仮焼カオリン	10.0
	タルク	40.0
	アルミナ	15.0
	水酸化アルミ	7.0
有機バイン ダー	シリカ	8.0
	メチルセル ロース	3.5
潤滑剤	ステアリン酸	0.5
水		31.5

【0008】比較例として、以下の方法でコーゼライト・セラミック体を製造した。表1の乾燥成形体をインパクトクラッシャを用いて粉砕した。ここでインパクトクラッシャとは、固定されている衝突板と、回転するローターに取り付けられた打撃板の間で粉砕を行う装置である。粉砕後、粉砕粉を各種の篩を用いて、0.2mm未満、0.2mm以上0.5mm未満、0.5mm以上1.0mm未満、1.0mm以上2.0mm未満、2.0mm以上4.0mm未満の5種類に選別した。それぞれの粒径範囲の粉砕粉100部に対して、水30.3部を加え、混練して再生坯土を作製した。この再生坯土を金型を用いた押出成形法により成形した。この成形体はセル壁厚さ0.17mm、ピッチ1.27mm、直径30mm、長さ100mmのハニカム体である。次にこの成形体を高周波乾燥機を用いて乾燥した後、1400℃、4時間焼成してハニカム状のコーゼライト・セラミック体を得た。また元来の出発原料を使用して、表1の乾燥成形体と同じ配合の坯土を作製し、上記と同じ方法で成形、焼成してハニカム状のコーゼライト・セラミック体を得た。

【0009】実施例、比較例で作製したコーゼライト・セラミック体の40～800℃における平均熱膨張係数を測定した。結果を表2に示す。実施例においては加熱温度が280℃、580℃のいずれにおいても、元来の出発原料を使用したコーゼライト・セラミック体と同程度の熱膨張係数が得られた。インパクトクラッシャにより粉砕した粉砕粉においては、粒径0.5mm未満では粒径の低下と共に熱膨張係数が上昇し、粒径0.5mm以上では熱膨張係数はほぼ一定となっている。しかしながらいずれの粒径における熱膨張係数も元来の出発

原料を使用したコージェライト・セラミック体に比べて  
高くなっている。

【0010】

【表2】

	N o.	再生原料の粉砕方法	粒度範囲 (m m)	熱膨張係数 ( $\times 10^{-7}$ /℃)
実 施 例	1	280℃に加熱後、ボールク ラッシャにて粉砕		6.3
	2	580℃に加熱後、ボールク ラッシャにて粉砕		6.2
比 較 例	3	インパクトクラッシャ により粉砕	0.2未満	12.2
	4		0.2以上0.5 未満	9.5
	5		0.5以上1.0 未満	8.5
	6		1.0以上2.0 未満	8.5
	7		2.0以上4.0 未満	8.6

【0011】実施例N o. 1の再生原料と元来の出発原料を下記表3に示される割合で配合し、更にこの配合物100部に対して、水31.5部、メチルセルロース3.5部、ステアリン酸0.5部を加え、混練して再生坯土を作製した。また実施例1における比較例N o. 7の再生原料と元来の出発原料を下記表3に示される割合で配合し、適量の水、メチルセルロース、ステアリン酸を加え、混練して再生坯土を作製した。これらの再生坯土を金型を用いた押出成形法により成形した。この成形体はセル壁厚さ0.17mm、ピッチ1.27mm、直径30mm、長さ100mmのハニカム体である。次にこの成形体を高周波乾燥機を用いて乾燥した後、1400℃、4時間焼成してハニカム状のコージェライト・セ

ラミック体を得た。

【0012】上記で作製したコージェライト・セラミック体の40～800℃における平均熱膨張係数を測定した。結果を表3に併せて示す。実施例においては、どのような割合で配合しても、元来の出発原料を使用したコージェライト・セラミック体と同程度の熱膨張係数が得られた。これに対して、比較例においては、配合比率10%までは元来の出発原料を使用したコージェライト・セラミック体と同程度の熱膨張係数が得られるが、それ以上配合すると、熱膨張係数の上昇が認められる。

【0013】

【表3】

N o.	使用再生原料	配合比率		熱膨張係数 ( $\times 10^{-7}$ /℃)
		元来の出発原料	再生原料	
8	—	100	0	6.2
9	N o. 1	80	20	6.2
10	N o. 1	60	40	6.3
11	N o. 1	40	60	6.2
12	N o. 1	20	80	6.2
1	N o. 1	0	100	6.3
13	N o. 7	95	5	6.3
14	N o. 7	90	10	6.2
15	N o. 7	80	20	7.4
16	N o. 7	60	40	8.7
7	N o. 7	0	100	8.6

【0014】

【発明の効果】以上の説明の通り、本発明によるコージェライト・セラミック体の製造方法はコージェライト・セラミック体の製造過程において回収される未焼成の再生原料を用いてコージェライト・セラミック体を製造す

る際に、厳密な粉砕条件制御が不要で、かつ再生原料の歩留まりが良好なコージェライト・セラミック体の製造を可能にするので、コストの低減に寄与するところが大きい。